

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 200225085

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

单壁碳纳米管氧化及刻蚀的理论研究

Theoretical Investigation of Oxidation and Etching of

Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)

袁清红

指导教师姓名: 吕 鑫 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2005 年 7 月

论文答辩时间: 2005 年 7 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 7 月

目 录

| | |
|---|----|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 (Abstract) | II |
| 第一章 研究背景、意义及理论方法 | 1 |
| § 1.1 碳纳米管的结构、性能及其潜在应用 | 1 |
| § 1.2 碳纳米管实际应用所面临的困难及其管壁修饰 | 4 |
| § 1.3 理论研究方法 | 6 |
| § 1.3.1 密度泛函 (DFT) 及杂化密度泛函 B3LYP 方法 | 6 |
| § 1.3.2 理论模型及计算方法 | 10 |
| 簇模型及 ONIOM 计算方法 | 10 |
| 周期性的 DFT 方法 | 14 |
| § 1.4 本文工作 | 16 |
| 参考文献 | 18 |
| 第二章 单壁碳纳米管 (SWCNTs) 管壁氧化的理论研究 | 23 |
| § 2.1 有限长 (n, n) 及 (n, 0) 型 SWCNTs 管壁氧化的 ONIOM 研究 | 24 |
| § 2.1.1 (n, n) 型 SWCNTs 的管壁氧化 | 24 |
| § 2.1.2 (n, 0) 型 SWCNTs 的管壁氧化 | 29 |
| § 2.2 有限长 (5, 5) 及 (8, 0) SWCNTs 管壁氧化的 B3LYP 研究 | 34 |
| § 2.3 无限长 (5, 5) 及 (8, 0) SWCNTs 管壁氧化的周期性 DFT 研究 | 39 |
| § 2.4 本章小节 | 42 |
| 参考文献 | 44 |
| 第三章 CO ₂ 刻蚀开口碳纳米管的机理研究 | 47 |

| | |
|---|----|
| § 3.1 研究背景 | 47 |
| § 3.2 反应机理的预测 | 50 |
| § 3.3 计算方法与模型 | 50 |
| § 3.3.1 ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) 方法 | 50 |
| § 3.3.2 基于 DFT 理论的 GGA 方法 | 51 |
| § 3.4 苯炔与 CO ₂ 反应的 B3LYP 研究 | 51 |
| § 3.5 CO ₂ 刻蚀 (5, 5) SWCNT 的 ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) 研究 | 53 |
| § 3.6 CO ₂ 刻蚀 (5, 5) SWCNT 的 Dmol ³ 研究 | 56 |
| § 3.7 CO ₂ 刻蚀 (5, 5) SWCNT 的 B3LYP 研究 | 59 |
| § 3.8 三种计算结果的比较及结论 | 60 |
| 附录: 各步反应的轨道分析 | 61 |
| 参考文献 | 65 |
| 在学期间发表论文情况 | 67 |
| 致谢 | 68 |

摘要

碳纳米管 (CNTs) 因其独特的光、电、磁及力学性质而具有多方面 (如催化和吸附分离、储氢、纳电子、微机电等) 的应用前景。然而, CNTs 的溶解性极差, 并且其类石墨结构的管壁又具有极高的化学稳定性, 因而极大地限制了 CNTs 作为复合材料组分的可操作性。对 CNTs 进行化学修饰 (例如氧化及刻蚀等) 不仅可以增加其溶解性, 而且能赋予 CNTs 全新的物理和化学性质, 从而为 CNTs 的应用开辟新的途径。因此, 如何对 CNTs 实施有效的化学修饰, 成为 CNTs 研究和应用中亟待解决的一个科学问题。

本文运用量子化学计算方法对单壁碳纳米管 (SWCNT) 的氧化进行了理论探讨, 具体包括有机环氧化剂对其管壁的氧化和 CO_2 对其管端的氧化刻蚀。研究结果如下:

1. 利用 DFDO 对 (n,n) 和 (n,0) 型 SWCNTs 的管壁进行氧化是可行的, 并且氧化会导致管壁反应位 C-C 键的断裂, 生成开环的氧化物;
2. (n,n) 及 (n,0) 型 SWCNTs 管壁氧化的反应活性不仅与管壁 C 原子的锥角化程度相关, 而且与管的电子性质也密切相关;
3. SWCNTs 管壁的氧化可导致其电子性质发生显著变化, 半导体性的 SWCNTs 被氧化后将变为金属性;
4. ONIOM 方法处理 SWCNTs 这类高度 π 共轭体系时, 其内层模型会高估体系的双键性质而忽略其 π 共轭性, 因而计算中要依据具体情况合理地选择内层模型;
5. CO_2 刻蚀不同类型 CNTs 的管端具有统一机理, 即均始于 CO_2 与扶手椅形管端的刻蚀。且不同的计算方法均证实了这一机理的可行性。

关键词: 单壁碳纳米管 管壁氧化 刻蚀机理

Abstract

Owing to their fascinating structural, mechanical, electrical, and electromechanical properties, carbon nanotubes (CNTs) have invoked intensive interests in the past decade. However, bearing a curved graphene-like structure, the sidewalls of carbon nanotubes were believed to be quite chemically stable and display notorious insolubility. This impedes the separation and manipulation of CNTs for various specific applications. Chemical modification of CNTs such as oxidation and etching may not only provide a way to circumvent such a hindrance, but also introduce some new physical and chemical properties to it, thereby broke a new path for more specific applications of it. So, an effective chemical modification for CNTs becomes highly desirable and has been the subject of recent research effort in this field.

In this dissertation we carried out a theoretical exploration of the oxidative process of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), including sidewall oxidation of SWCNTs with organic peroxides and chemical etching of SWCNTs with carbon dioxide. The main conclusions are summarized as follows:

1. The oxidation of the sidewalls of (n,n) and (n,0) SWCNTs with organic peroxide such as difluorodioxirane (DFDO) is viable and the oxidation can lead to the cleavage of C-C bond at the reaction site, thus produce an open structure oxide which is an aether-like compound.
2. The oxidation reactivity of (n,n) and (n,0) SWCNTs depends not only on the curvature-induced pyramidalization of π -orbitals of the tubewall carbon atoms but also on the electronic properties of the tubewall.

-
3. The oxidation of the sidewall of SWCNTs can be viewed as the oxygen dope of SWCNTs, which can change the electronic properties of SWCNTs greatly. After doping, all semiconductor SWCNTs turn into conductor.
 4. The inner model of the ONIOM method should be chosen carefully since it may excessively stressed the double bond property and neglect the conjugation of the system such as SWCNTs
 5. The oxidative etching of various SWCNTs with CO₂ can be ascribed to the etching of armchair edge. A uniform oxidative etching mechanism is proposed and confirmed by theoretical computations.

Keywords: SWCNTs sidewall oxidation etching mechanism

第一章 研究背景、意义及理论方法

碳纳米管(CNTs)自1991年被Iijima^[1]发现以来,因其独特的力学、电学及化学特性引起了科学家们的极大兴趣^[1-11]。在CNTs中,由于电子的量子限域效应,电子只能在单层石墨片中沿纳米管的轴向运动,径向运动受到限制,使得CNTs具有独特的电学性质;另外,CNTs具有与金刚石相同的热导和独特的力学性质、较大的长径比以及纳米尺度的中空孔道,因而在场发射、修饰电极、分子电子器件、探针显微镜针尖、复合材料的增强剂、气体储存及催化剂载体等众多领域取得广泛应用,并且还可作为模板合成其它的纳米管或纳米丝,被认为是21世纪最具应用前景的一维纳米材料。近年来,CNTs的合成技术日益成熟,特别是1999年Ebbesen等^[2]提出实验室规模合成CNTs的方法后,低成本大量合成CNTs成为可能,因而探索和研究CNTs的潜在应用更具实际意义。

§ 1.1 碳纳米管的结构、性能及其潜在应用

理想CNTs可视为由单层或多层石墨片按一定的矢量方向卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构(见图1.1a),两端的“碳帽”由五元环和六元环封闭。根据组成石墨片层数的不同,CNTs可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)两类。由于MWCNTs结构复杂,不易确定,因此目前主要对SWCNTs进行了比较深入的理论研究。图1.1b表示石墨平面, a_1 和 a_2 为二维石墨点阵的单胞基矢,卷曲矢量 $C_h = na_1 + ma_2$, n 和 m 为整数。根据卷曲时矢量方向的不同,SWCNTs又可分为三类(见图1.2):当 $n=m$ 时,为非手性扶手椅型(armchair); $n=0$ 或 $m=0$ 时,为非手性锯齿型(zigzag);当 $n \neq 0$ 、 $m \neq 0$ 且 $n \neq m$ 时,为手性型(chiral)。

Dresselhaus^[10]等人研究发现,由于卷曲矢量的不同,SWCNTs可以是半导体,也可以是导体。图1.3示意了不同卷曲矢量的SWCNTs的导电性质,当

$m-n=3k$ (k 为整数) 时, SWCNTs为金属性, 否则, 为半导体性。具体来说, 扶手椅型CNTs全部为金属性, 而锯齿型和手性型CNTs, 则既可以是金属性, 也可以是半导体性。

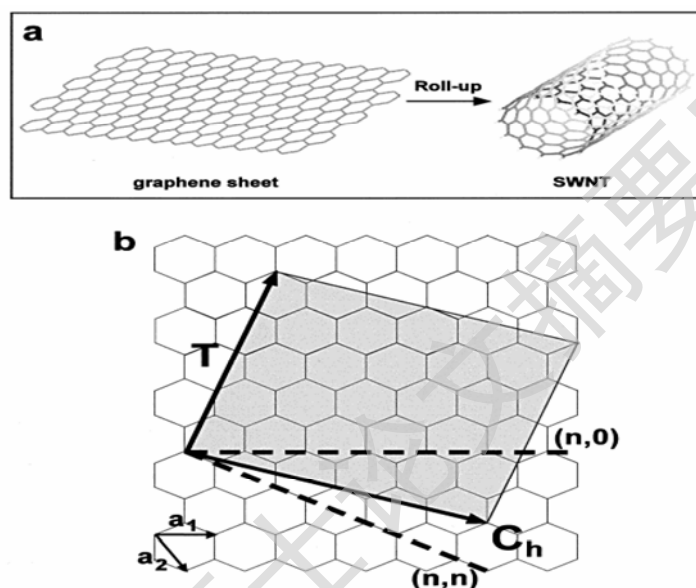


图 1.1 (a)SWCNT 形成示意图, (b)形成 SWCNT 的石墨片上的卷曲矢量^[9]

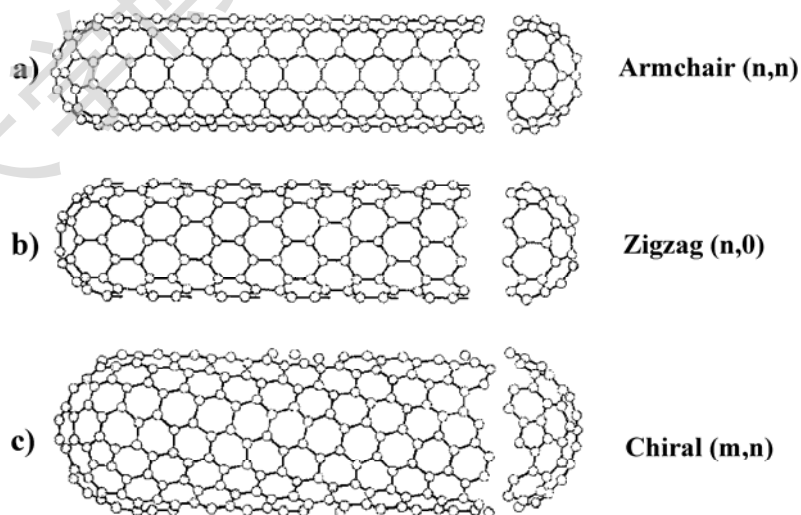
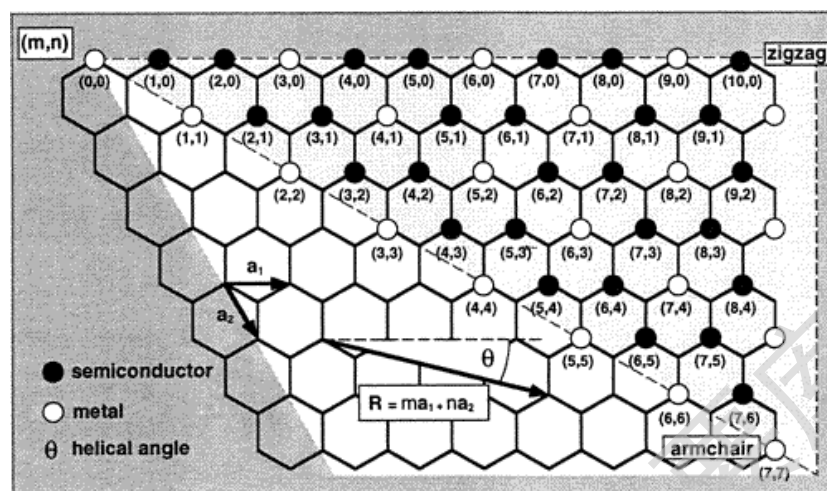


图1.2 三种不同类型的SWCNT^[10]


 图 1.3 具有不同卷曲向量的 SWCNTs 的导电性质图^[11]

理想 CNTs 的类石墨结构使其具有许多优异的性质^[12-20]，这主要体现在它优良的电磁性能、力学性能、热学性能及光学性能方面。这些优良的性能，决定了它无论在化学还是材料科学领域都有着广泛的应用前景^[21-24]。表 1.1 列出了 CNTs 的特殊性质及其应用。

表 1.1 CNTs 的特殊性质及其应用

| | 特殊性质 | 应用 |
|------|--|---|
| 电磁性能 | 特殊的电性质，1/3 为金属，2/3 为半导体；径向电阻大于轴向电阻，且这种电阻的各向异性随温度的降低而增大；轴向磁感应系数远大于径向 | 电子器件，如微电路中的量子线和异质结；优异的场致发射材料，在真空电子领域有广泛应用，如场致发射平板显示器、冷发射阴极射线管；电磁开关 |
| 力学性能 | 极高的强度、韧性和弹性模量：其弹性模量可达 1Tpa，与金刚石的弹性模量几乎相同，约为钢的 5 倍；其理论抗拉强度为钢的 100 倍，而密度仅为钢的 1/6；CNTs 无论强度还是韧性，都远远优于任何纤维材料 | 绝好的纤维材料；纳米称；探针型电子显微镜的探针；用作金属的增强材料来提高金属的强度、硬度、耐摩擦、磨损性能；用作其它复合材料的增强体，可表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性及各向同性 |

续表

| | | |
|------|---|--|
| 热学性能 | 优异的热导材料，其导热系数可与石墨媲美甚至更高 | 良好的各向异性热传导材料；用作金属金属的增强材料可提高金属的热稳定性 |
| 光学性能 | SWCNTs 的发光强度随发射电流的增大而增强，单壁管膜的光吸收随压力的增大而减弱 | 军事隐形、蓄能和吸波 |
| 其它 | 具有比石墨更好的化学反应活性；一维的纳米量子级的管腔；非常诱人的毛细管特性；较大的比表面积 | 用诸如金属、金属硫化物、硫化物以及各种气体等来填充碳纳米管，可获得纳米级反应器、虹吸管、纳米导线、分子水平催化剂、储氢材料、电极材料和燃料电池等；可高效吸附水中的 Pb^{2+} ，在环境保护方面具有巨大的潜在应用 |

CNTs 的发现为基础科学理论界纳米技术的发展创造了巨大的机遇，但同时也给这一领域将来的研究提出了巨大的挑战。尽管 CNTs 在纳米技术和宏观材料领域的应用研究，特别是在微电子器件、纳米材料制造、电极材料、氢气储存以及催化剂载体等方面已取得很大进展，但离实际应用仍有一定的距离。在能大量制得 CNTs 的前提下，如何将其实际应用于各个领域是未来 CNTs 研究所面临的巨大挑战。

§ 1.2 CNTs 实际应用所面临的困难及其管壁修饰

CNTs 具有平滑的管壁和高度的可极化性，管间产生 0.5eV/nm 大小的范德华吸引能^[25-26]，在实验中得到的 CNTs 都聚集成捆，很难溶解，因而在分离、表征及应用方面都受到制约，这在很大程度上阻碍了 CNTs 研究的发展。利用化学修饰不仅可能从化学上消除上述障碍，而且还有可能赋予 CNTs 许多新的物理和化学性质（如更高的溶解性、更高的化学活性、生物活性和生物兼容性等），进而赋予其更加广阔的应用前景。因而，CNTs 的化学修饰已成为实际应用中一个亟待解决的难题。

目前已知的 CNTs 管壁化学修饰的方法大致可分为三类, 即管壁缺陷修饰、非共价(超分子)修饰和共价修饰。其中, 缺陷位的官能团化相对于无缺陷的管壁来说要容易的多, 但 CNTs 中缺陷位所占的比重很小(约为 5%左右)。因而无缺陷的 CNTs 管壁的共价化学修饰显得尤为重要。有关无缺陷位 CNTs 管壁的化学修饰, 已经取得了一些实验进展。实验研究发现, CNTs 特别是 SWCNTs 管壁的共价化学修饰可通过如下化学方法实现, 包括氟化^[27,28]、烷基自由基加成^[29]、[2+1]环加成反应^[29~33]、Birch 还原反应(即氢化)^[31]、电化学和无溶剂的芳基化^[34,35]、1,3-偶极环加成 (1,3-Dipolar Cycloaddition, 以下简称 1,3-DC)^[36~38]、臭氧化^[39]、胺化^[40]及钽酸化^[41]等等。同时, 人们亦从理论上预测了 SWCNTs 管壁可进行臭氧化反应^[42]及其它的 1,3-DC 反应^[42,43]、[4+2]环加成反应(即 Diels-Alder 反应, 以下简称 DA 反应)^[44]、钽酸化^[45]、硼氢化反应^[46]和[2+1]环加成反应^[47]等。下图列出了关于 SWCNTs 管壁修饰的一些主要理论研究结果:

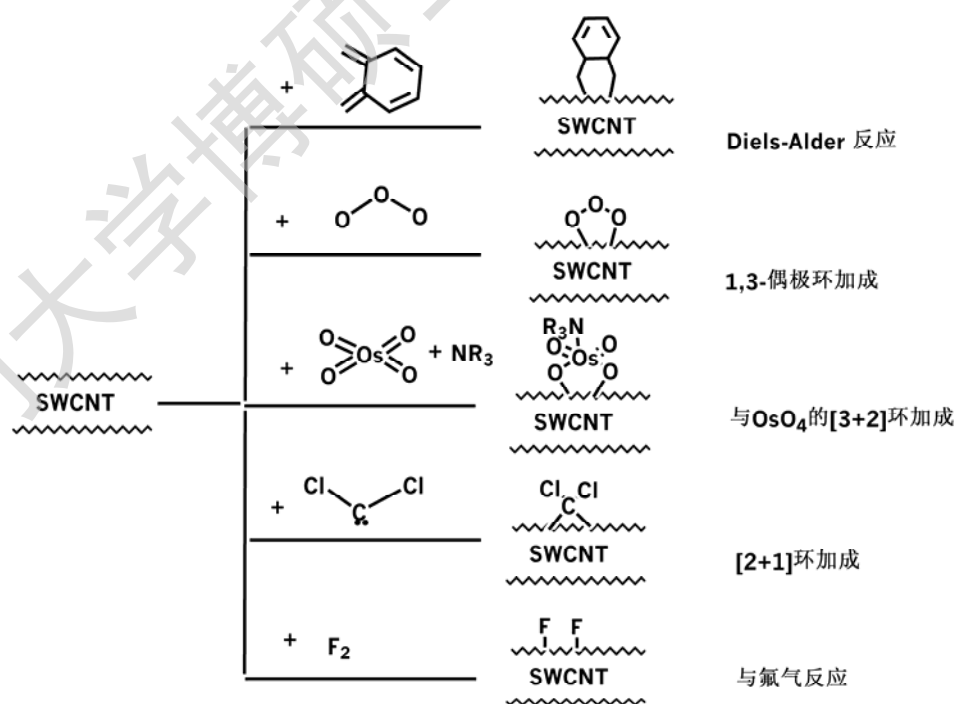


图 1.4 理论上对 SWCNTs 管壁化学修饰研究所涉及的主要反应

§ 1.3 理论研究方法

§ 1.3.1 密度泛函 (DFT) 及杂化密度泛函 B3LYP 方法^[48,49]

DFT 方法从八十年代发展至今已经成为一种功能强大的计算方法, 这种方法所能处理的体系和 HF 方法相当, 但由于考虑了电子相关, 其计算精度远比 HF 方法高, 因而近年来在计算化学中得到广泛应用。

DFT 中最基本的概念, 是电子系统的能量可以表示为它的密度的泛函。现代 DFT 理论始于 1964 年 Hohnberg-Kohn 两大定理^[50]的提出。Hohnberg 和 Kohn 从理论上严格证明了电子系统的基态能量只与其密度有关, 从而使得 DFT 理论有了坚实的数学基础。

事实上, 早在 1927 年 Thomas 和 Fermi 就提出了著名的 Thomas-Fermi 模型^[48], 他们把能量的所有部分 (动能和静电势) 都表示为密度的泛函。但是这个模型很粗糙, 其计算结果并不理想, 所有的分子体系比其碎片来得更不稳定, 即在该模型中所有的化学键都是不存在的。究其原因, 主要是由于这个模型对动能泛函的近似是不成功的。

动能是体系能量中非常重要的部分, 动能泛函近似的好坏直接影响总能量的精度。随着 1965 年 Kohn-Sham 理论^[51]的建立, 动能项的描述得到了比较完美的解决, 这为 DFT 理论的广泛应用打下了坚实的基础。关于这个理论的思路和要点概括如下:

任意给定一个 N 电子的原子或分子, 其电子密度为 ρ 。让我们假定一个相应的极端简单的参考体系, 即在一个无相互作用的单体势场 V_{ks} 中存在 N 个独立的无相互作用的电子, 体系的电子密度同样为 ρ 。则该体系电子的基态能量可表示为

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (T[\rho] + \int \rho(r) V_{Ne} dr) \quad (1-1)$$

无相互作用的参考轨道 φ_i 满足如下的独立粒子薛定谔方程

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i + V_s(r) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1-2)$$

其相应的密度

$$\rho = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (1-3)$$

动能

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (1-4)$$

对于真实的有相互作用的体系，其能量表示为

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(r) V_{Ne} dr) \quad (1-5)$$

其中 $F(\rho)$ 包含下面三部分：动能项 T ，经典的 Coulomb 相互作用项 J 以及所有的非经典的静电自相互作用能 (E_{ncl})，即

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{ncl}[\rho(r)] \quad (1-6)$$

由于对真实的动能项一无所知，Kohn 和 Sham 提出：假定动能泛函 $T[\rho]$ 可用一个已知的无相互作用体系的动能 $T_s[\rho]$ 来代替，而将 T 和 T_s 的差别中无法转换的部分归入 E_{xc} ，此时体系的能量可表示为：

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(r) \rho(r) dr \quad (1-7)$$

其中交换相关能 E_{xc} 定义为：

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (1-8)$$

上式的交换相关能包括两个部分，一个是动能校正项，另一个是电子非经典静电相互作用项。

Kohn-Sham 理论到这一步还没有引入任何假设，剩下的问题是如何确定 V_{ks} ，使得假想体系的密度能与真实体系的密度一致，Kohn-Sham 认为，只要 $V_s(r)$ 满足下面的关系式，两体系就具有相同的密度，即

$$V_s(r) = V_{eff}(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1-9)$$

其中 V_{xc} 为交换相关势，定义为：

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (1-10)$$

而 E_{xc} 可以通过下式同双电子交换相关穴函数— h_{xc} 相关联:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) h_{xc}(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1-11)$$

Kohn-Sham 理论建立后, 剩下的问题是如何确定交换相关能, 目前有三种处理交换相关泛函的主要方法^[52]: LDA, GGA 和杂化 DFT。最简单的处理交换相关能的方法是基于定域密度近似^[48](Local Density Approximation, LDA), 其中心思想来自于均匀电子气假设(uniform electron gas), 这时 E_{xc} 可以写为:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (1-12)$$

而 $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ 可以进一步分为交换和相关两部分贡献,

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (1-13)$$

其中 $\varepsilon_x(\rho(r))$ 为:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (1-14)$$

代入(1-9)式可发现, 交换能仅同 r 位置上的电子密度有关, 因而被认为是定域的。LDA 中用的交换能量密度采用 Dirac 形式。而相关能量密度用 Perdew 和 Zunger 从 Ceperley 和 Alder 的 QMC 结果参数化近似。常用的 LDA(LSDA) 计算方法有 SVWN^[53]或 SVWN5。

当然在一个真实原子或分子上电子密度并不是均匀的, 甚至在某些情况下不是完全定域的, 因此 LDA 近似虽然能给出较好的分子构型和振动频率, 但是严重高估了键能, 因此有必要引入梯度校正 (Gradient Corrections)。目前密度泛函计算一般都基于所谓的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)。其 E_{xc} 定义为

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int F_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (1-15)$$

其中 F_{XC} 为满足一定条件的交换相关穴函数，如求和规则，长程衰减等。针对 ε_{xc} 和 F_{XC} 已提出多种交换相关泛函，如 LMPW86^[54]，PW91^[55]，B88^[56]，LYP^[57]，PBE^[58]等。其中常用的几种 GGA 方法有：PW91^[55]的交换和关联泛函，B88^[56]的交换泛函和 LYP^[57]开壳层的相关泛函。

Beck^[58]的研究表明，如果希望得到可靠的热力学数据，仅仅考虑梯度校正是不够的，因为从(1-4)式可见，交换相关能 E_{XC} 不仅包含了电子的交换相关项 E_{ncl} ，还包含了动能校正项 T_C ，只有将动能项包含到交换相关穴函数 h_{XC} 中才能得到更为准确的交换相关能。利用一个所谓的绝热关联(adiabatic connection)可将包含了动能校正的穴函数 \bar{h}_{XC} 定义如下：

$$\bar{h}_{XC}(r_1; r_2) \equiv \int_0^1 h_{XC}^{\lambda}(r_1; r_2) d\lambda \quad (1-16)$$

其中 λ 为耦合强度，当 $\lambda = 0$ 时代表无相互作用的参考体系，而 $\lambda = 1$ 则对应完全相互作用的真实体系， $0 < \lambda < 1$ 时认为是有部分相互作用的体系。对应的 E_{XC} 的表达式为：

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^{\lambda} d\lambda \quad (1-17)$$

对于 $\lambda = 0$ 时的 E_{XC} 可以准确求出，对于 $\lambda = 1$ 时的 E_{XC} 也有较好的近似，但对于中等大小的 λ 是未知的。一个简单的假设是 E_{ncl}^{λ} 随着 λ 线性变化，这时有：

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (1-18)$$

上式就是最简单的杂化形式，这时 E_{XC}^{HH} 为 $\lambda = 0$ 和 $\lambda = 1$ 时 E_{XC} 的算术平均，也就是所谓的 half-and-half 方案^[60]。为了进一步修正 E_{XC} ，Becke 采用系数拟合的方法来决定不同分量的权重，得到下面的表达式：

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b\Delta E_X^{B88} + c\Delta E_C^{PW91} \quad (1-19)$$

上式就是著名的三参数的 Becke 杂化方案(B3)^[61], 其中 $a=0.20$, $b=0.72$, $c=0.81$ 。而现在广泛使用的 B3LYP 方法则是 Stephens^[62]等采 LYP 相关泛函替代 B3 方案中的 PW91 相关泛函后得到的杂化方案*, 见下:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_X^{\lambda=0} + b\Delta E_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (1-20)^1$$

其中 a , b , c 的取值同 B3 方案。B3LYP 方法同 G2 标准集的绝对误差约为 3.1kcal/mol, 已经较为接近化学精度的要求了。虽然近年来还发展了很多杂化的密度泛函方法, 如 B98^[63]、PBE0^[64]、KMLYP^[65]及 X3LYP^[66]等, 其中有些方案的精度甚至已经超过了 B3LYP 方法。尽管如此, B3LYP 仍然是目前应用最广泛的杂化密度方法。

综上所述, 对于体系化学反应机理的研究, B3LYP 方法是一种高效且较为准确的方法。本文计算中较多地采用此计算方法。

§ 1.3.2 理论模型及计算方法

实验上合成出的CNTs, 其长度在几十个微米左右, 实际计算中, 由于受计算条件的限制, 无法取真实长度的CNTs来考察其反应性。一般采用的处理方法有两类: 一类是“有限表面模型”。有限表面模型又称簇模型, 它采用几个(几十个)按特定几何构型排布的基质原子组成的簇来类比表面, 假定吸附质与簇相互作用, 并结合分子轨道理论研究表面的反应性^[67]。另一类是“无限表面模型”; 无限表面模型方法又称周期性的方法, 它利用固体的平移对称性, 基于DFT理论, 采用传统的能带理论处理固体表面。本章计算中分别用这两类模型考察了SWCNTs的氧化及刻蚀, 下面详细介绍这两类模型方法。

簇模型及ONIOM计算方法

根据对边界原子处理方法的不同, 可将簇模型分成三类: 裸簇模型、嵌

¹ (1-20)中的 E_C^{LSD} 采用的是 VWN5, 而 Gaussian98 中的 B3LYP 的 E_C^{LSD} 为 VWN

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库